

ビスイミダゾール型 ESIPT 色素が示すフォト・ソルバトクロミズム

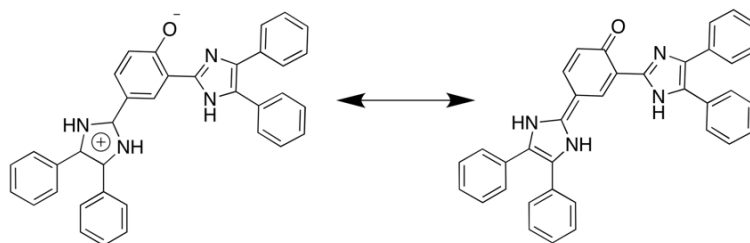
(千歳科技大¹・東北大多元研²) ○宮本 尚也¹・小川 真由¹・坂井 賢一¹・
河野 敬一¹・芥川 智行²

Photo- and Solvatochromism Observed in the Bisimidazole-based ESIPT Fluorophore (¹*Chitose Inst. Sci. Tech.*, ²*IMRAM Tohoku Univ.*) ○Naoya Miyamoto,¹ Mayu Ogawa,¹ Ken-ichi Sakai,¹ Keiichi Kawano,¹ Tomoyuki Akutagawa²

We found that 2,4-bis(4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)phenol (2,4-ImP) exhibits unique photochemical behavior not observed in the other imidazole-based ESIPT fluorophores. Namely, the solutions of 2,4-ImP dissolved in conventional solvents are originally colorless, however, they become colored when exposed to UV light for several minutes. It should be noted that their colors are remarkably different depending on the kind of solvents: dark green in dichloromethane or chloroform, purple in acetone, ethylacetate, or tetrahydrofuran, pale yellow in methanol or ethanol, and orange-red in acetic acid. This suggests that the photoproduct of 2,4-ImP should be in a polarized state with a large dipole, such as π -conjugated zwitterions. Here we report the details of such photochemical phenomena observed in 2,4-ImP, and the verification results for our reaction model that the π -conjugated zwitterion should be formed.

Keywords : Photochromism, Solvatochromism, ESIPT, zwitterion

有機 π 電子系化合物の中で、分子内に正電荷と負電荷を有する π 共役双性イオンは巨大な双極子モーメントを起源とした外場応答性を示す。その一例として、ピリジニウム-*N*-フェノキシドベタイン (Reichardt 色素) は溶媒の極性に応じて大きく色を変える色素として知られている。我々は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 型蛍光色素の 2,4-bis(4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)phenol (2,4-ImP) が、UV 光照射によってフォトクロミズムを示すとともに、光生成物が Reichardt 色素に類似したソルバトクロミズムを示すことを見出した。つまり、初めは無色の 2,4-ImP の溶液が、光照射後には溶媒の種類に依存して濃緑色 (CH₂Cl₂, CHCl₃)、紫色 (Acetone, THF, ethyl acetate)、黄色 (MeOH, EtOH)、赤色 (AcOH) に着色した。このような反応のメカニズム解明に向けて、ESIPT 反応後の生成物が π 共役双性イオン (Scheme 1) であるとする仮説を立て、NMR 測定 (¹H, ¹⁵N) や振動分光測定 (IR, Raman) の結果からその検証を試みた。



Scheme 1 The model for the π -conjugated zwitterion of 2,4-ImP formed after UV irradiation.